



革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 亜鉛空気電池の研究開発

2019年7月18日

国立大学法人京都大学
森田 昌行

連絡先

国立大学法人京都大学 RISING2プロジェクト事務局
TEL:0774-38-4948

事業概要

1. 期間

開始 : 2016年 4月

終了(予定): 2021年 3月

	研究開発の目標	主な研究開発内容
2. 最終目標 (2020年度末)	5 Ah級以上の実セルにより、 500 Wh/kgのエネルギー密度 の検証を行う。 また車載化に向けて克服不 可能な課題がないことを確認 する。	<ul style="list-style-type: none">・長寿命亜鉛極の開発・高性能空気極触媒の開発・セル部材の軽量化の検討・高エネルギー密度に対応したセル構 造の検討・系外の水分やCO₂に対する脆弱性に 対する対策の検討
3. 成果・進捗概要	5 Ah級の実セルを作製し、 300 Wh/kgのエネルギー密度 で充放電可能であることを実 証した。	<ul style="list-style-type: none">・亜鉛極の劣化メカニズムの解明・高容量密度の亜鉛極の開発・空気極触媒の開発・長寿命空気極の開発・実セルの構造の検討・充放電性能に影響を与える因子とそ の影響度の検討

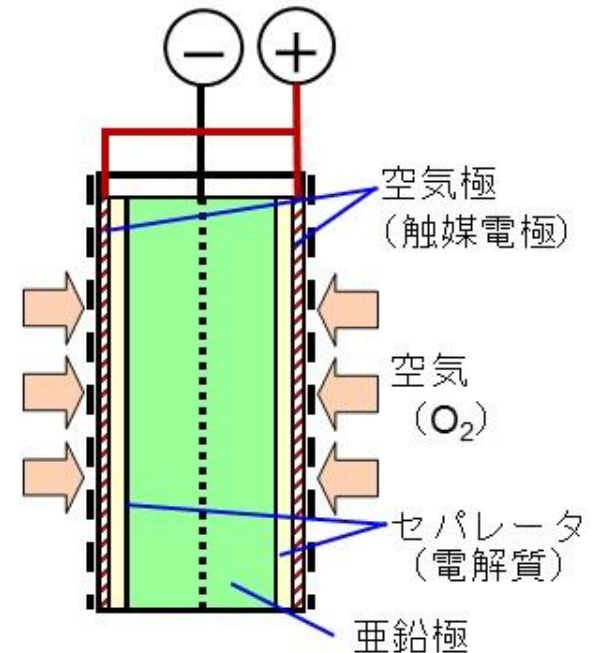
亜鉛空気電池の特徴

◆長所

- ・理論エネルギー密度が高い。
- ・高い安全性が期待できる。
- ・比較的安価な材料でセルを構成できる。

◆課題

- ・亜鉛極: 充放電サイクル性能向上とセル内への高密度充填の両立
- ・空気極: 酸素還元活性, 酸素発生活性の向上, サイクル性能向上



セル構造の例

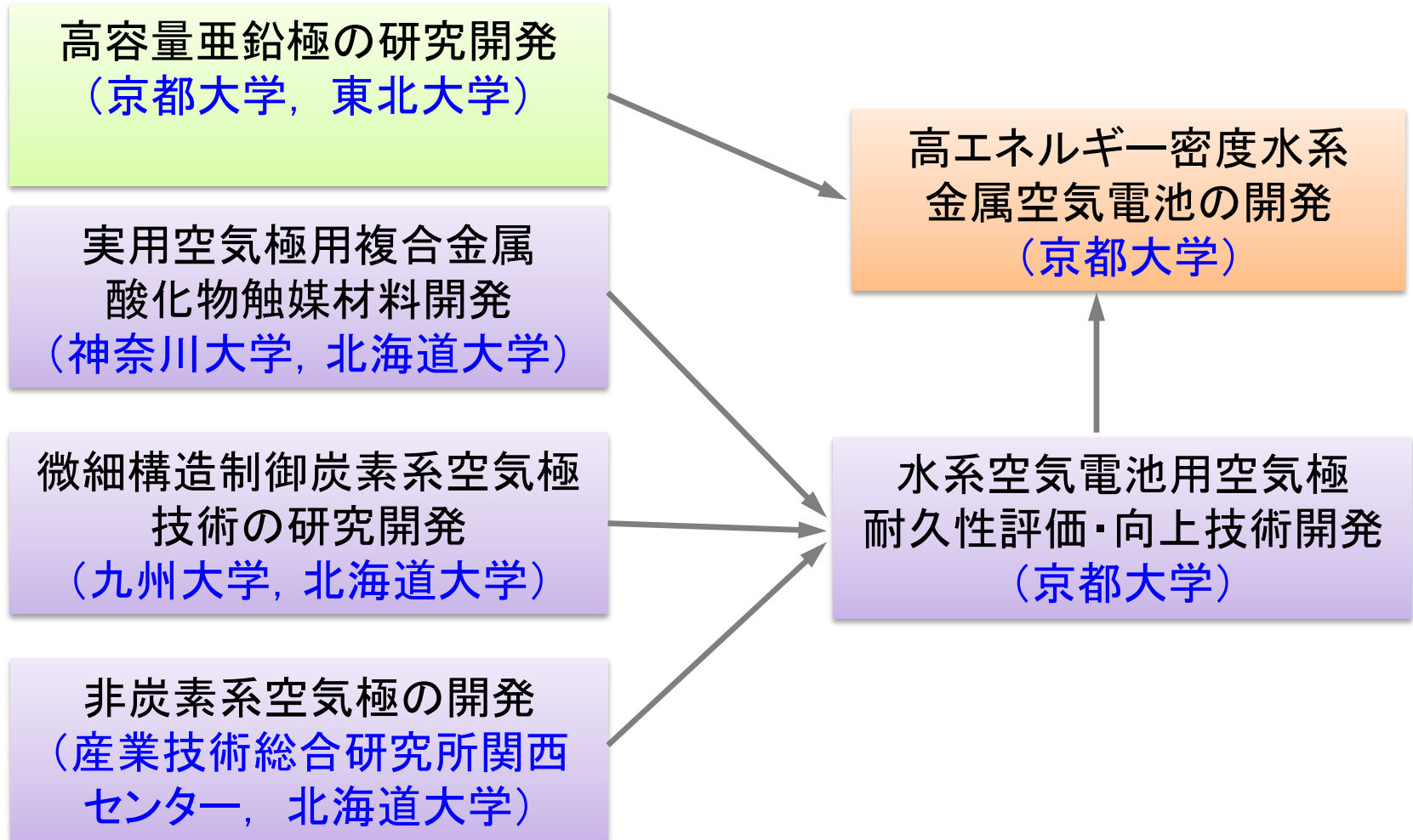
亜鉛-空気電池の理論エネルギー密度

	Zn 比容量 (Ah/kg)	セル内のZn 質量充填率	Zn 極の 利用率	セル電圧 (V)	エネルギー 密度 (Wh/kg)
理論エネルギー密度(質量当)	820	1.0	1.0	1.65	1350

高エネルギー密度実現のために開発が必要な項目

研究開発の実施体制

研究開発項目と主な担当機関



2019(H30)年度の取組

➤ 高容量亜鉛極(負極)の開発

- ✓ 亜鉛極の充放電にともなう形状・組成変化の解析: その場分光法の適用
- ✓ 高容量亜鉛極のサイクル特性改善の試み: 電極組成の最適化
- ✓ 電解液添加剤の開発とその効果メカニズムの解析: 共焦点法の適用

➤ 高性能空気極(正極)の開発

- ✓ 高活性空気極触媒の設計: 新規化合物の開発
- ✓ 空気極触媒の活性化とサイクル劣化のメカニズム解析: 反応機構の確立
- ✓ 空気極組成の最適化: 触媒混合効果, 非炭素系担体の採用

➤ 試作セルによる性能評価

- ✓ 5 Ah 級セルの試作と 300 Wh/kg (中間目標値)の実証
- ✓ 試作セルの諸特性: サイクル性, 温度特性
- ✓ 性能改善のための方策提案

高容量亜鉛極(負極)の研究開発(1)

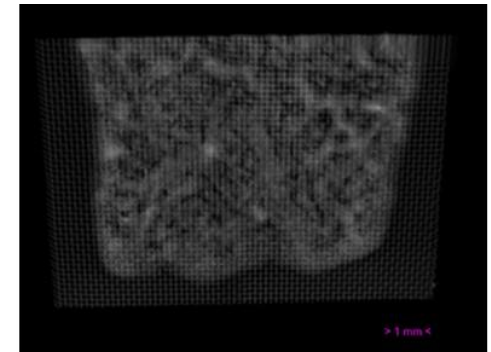
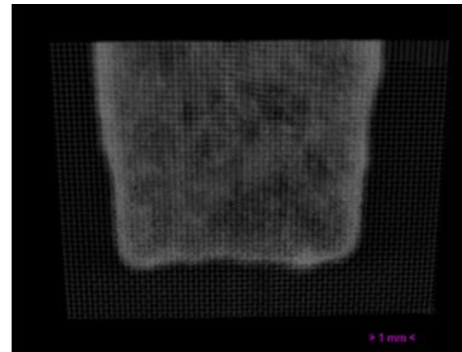
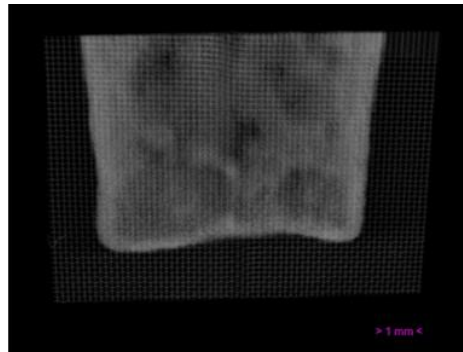
試験後亜鉛極のX線CT 3次元像(正面～側面視点) 【京都大】

試験温度; 25 °C

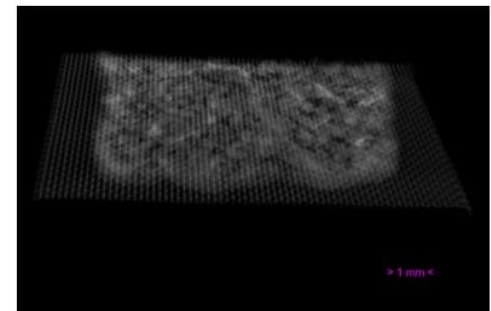
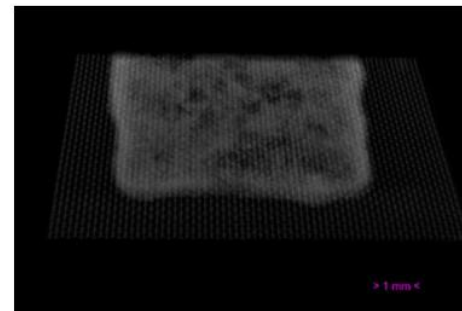
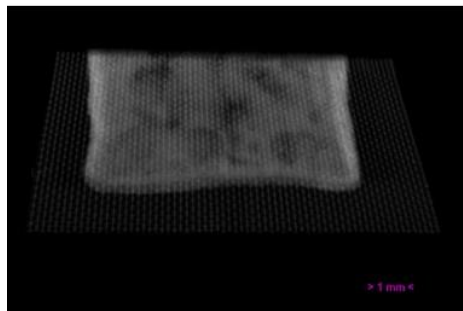
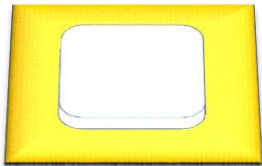
40 °C

60 °C

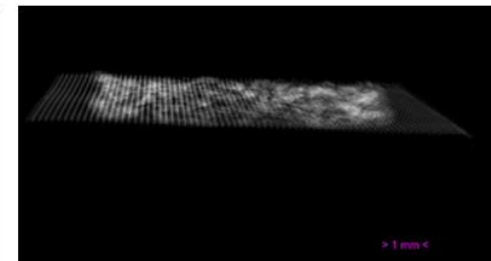
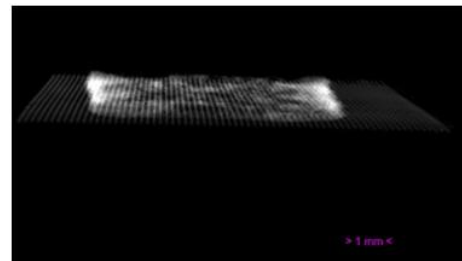
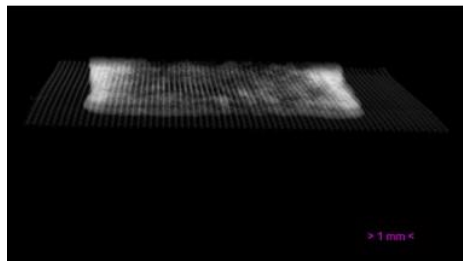
正面視点



斜め視点



側面視点

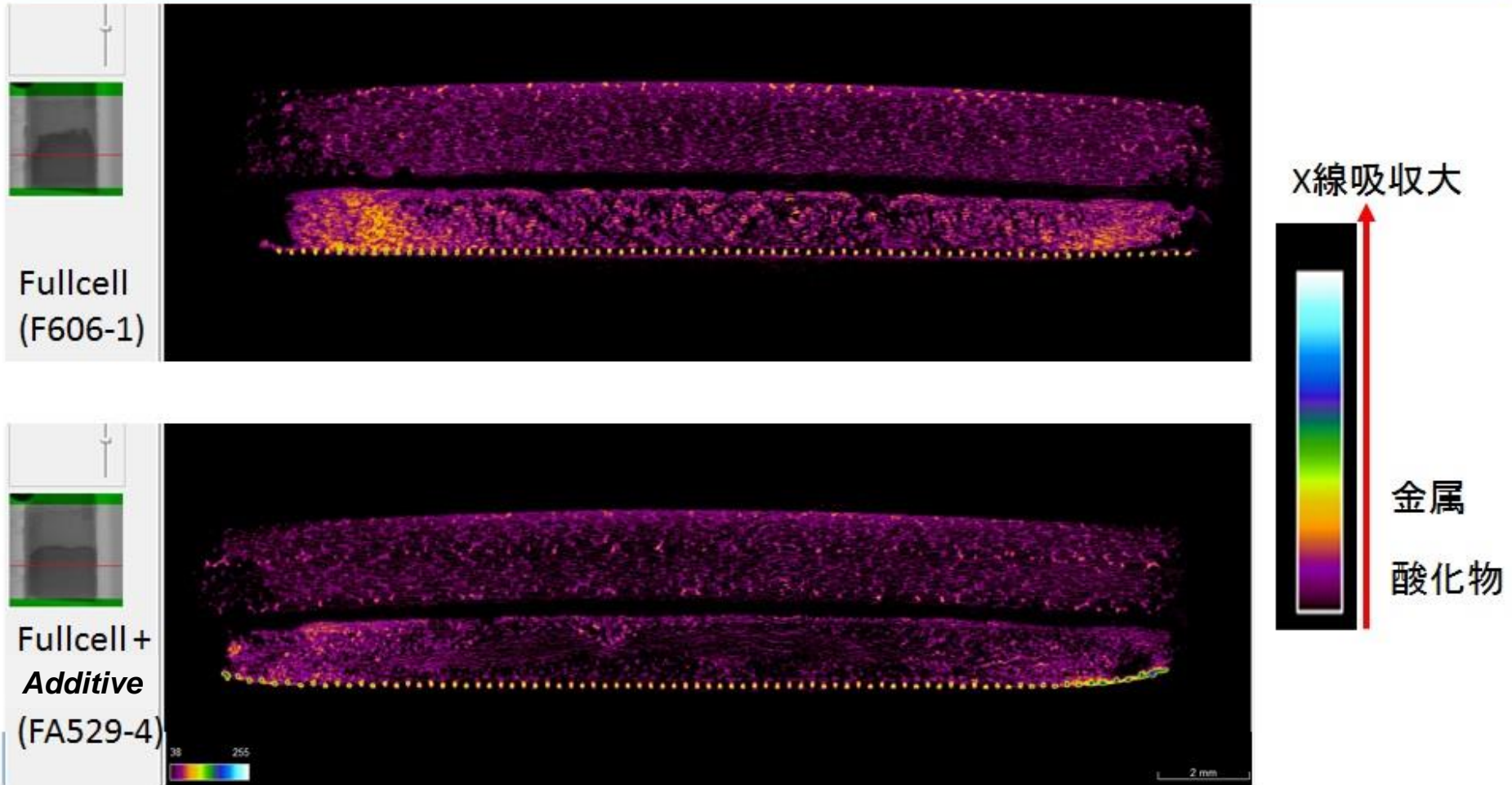


- ✓ 3次元像: 主たるX線吸収箇所が25, 40 °Cでは電極端で顕著, 60 °Cでは塊状に分布
- ✓ 断面像(別実験): 試験温度上昇に伴って, より粗大なZn金属が放電後でも残存

高容量亜鉛極(負極)の研究開発(2)

SOC 0-70 にて比較: 20 cy 後のX線CT(断面) 【京都大】

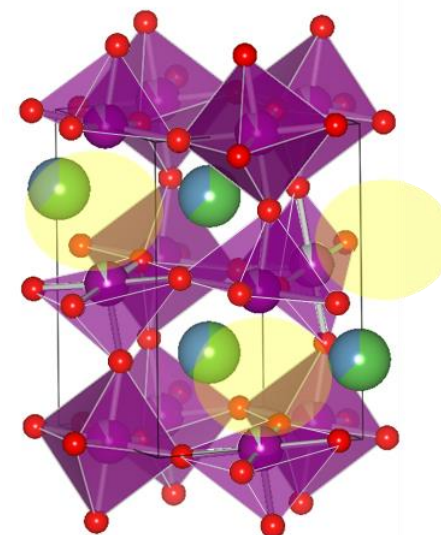
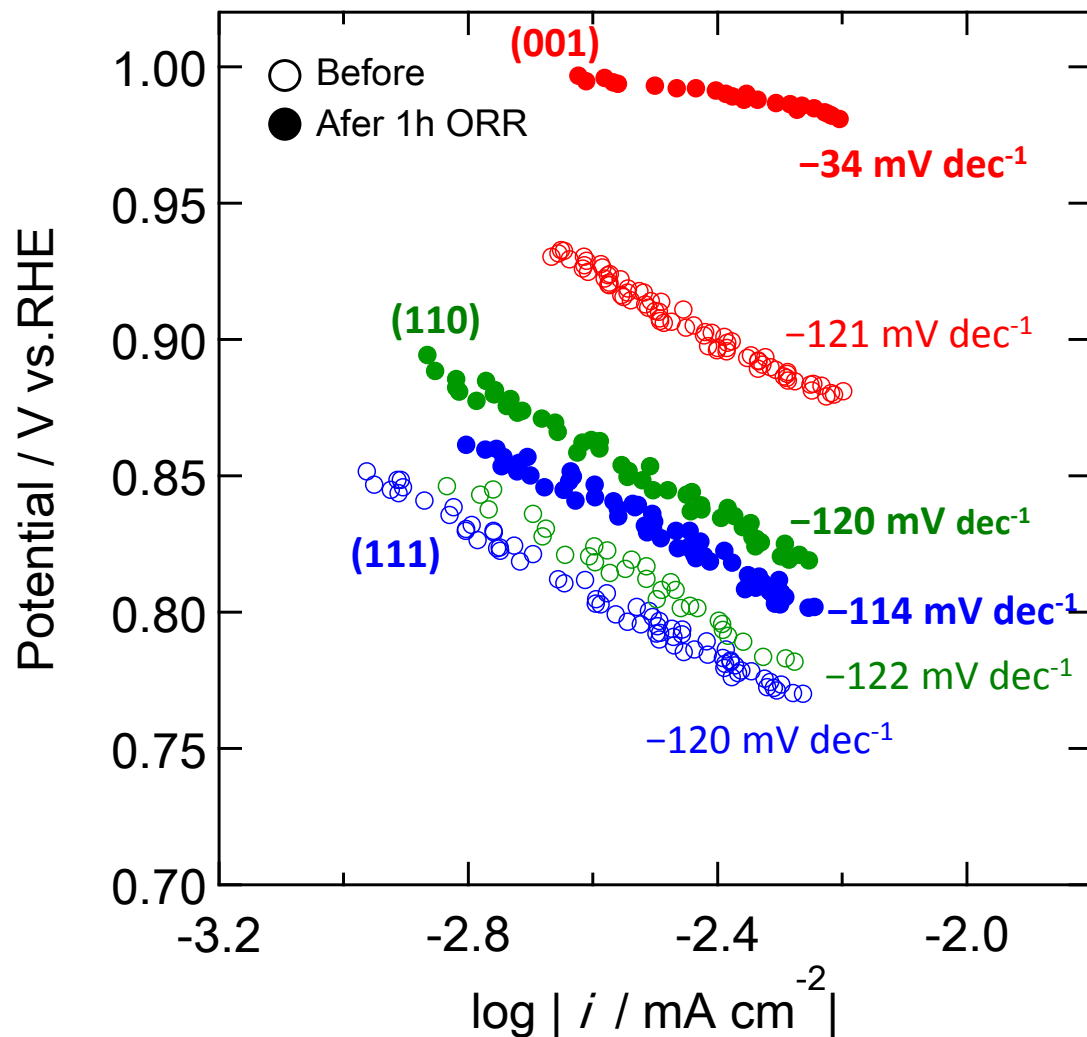
電極内無機化合物の添加: 金属亜鉛の凝集やシェイプチェンジが抑制される傾向



高性能空気極(正極)の研究開発(1)

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSMN): ORR (酸素還元) 高活性ペロブスカイト酸化物
【北海道大】

PLD法により作製したエピタキシャル薄膜(モデル電極)のORR特性



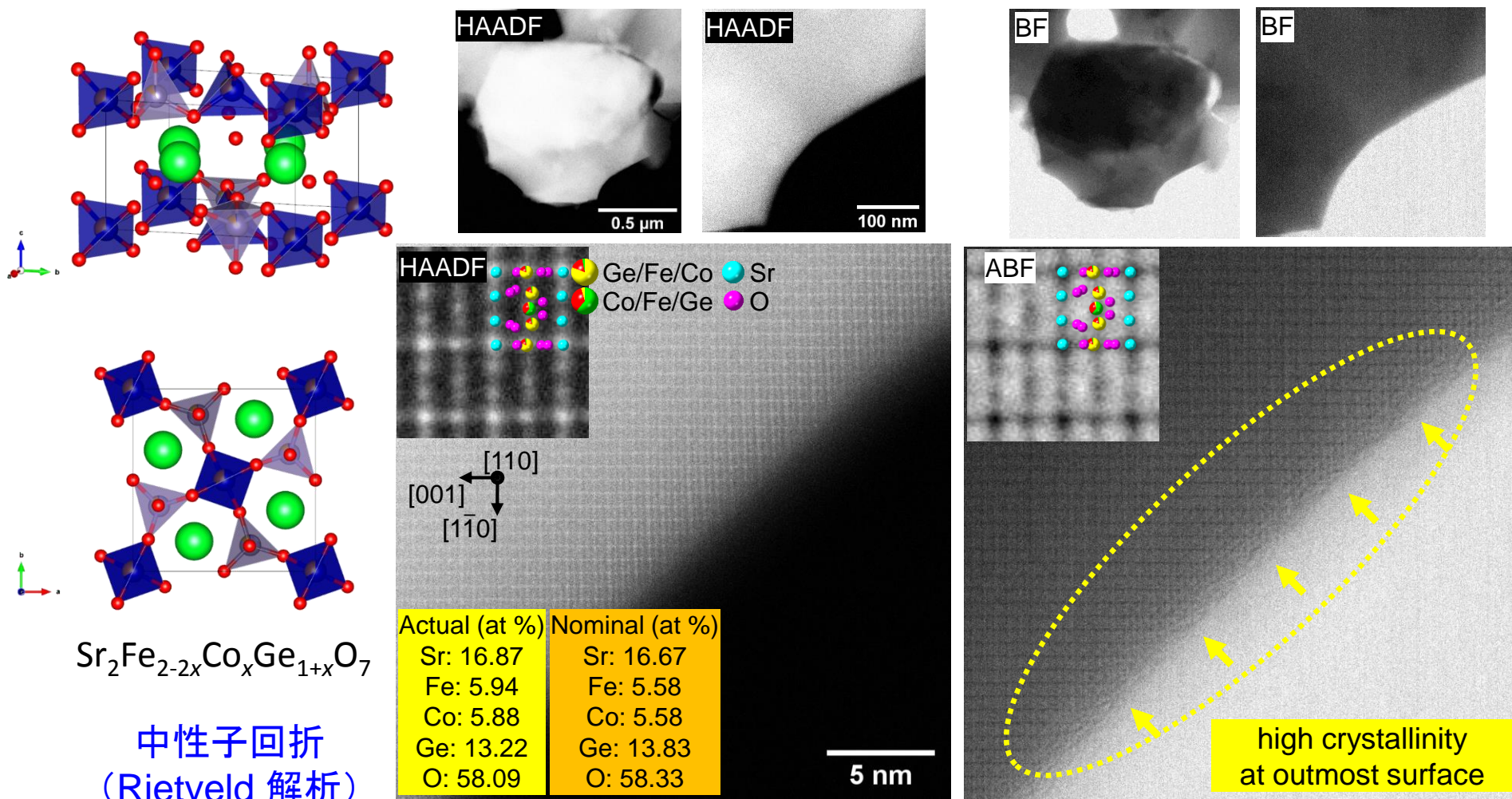
(001) 活性は1 h-ORRで
Tafel 勾配が顕著に減少



活性化エネルギーが減少

高性能空気極(正極)の研究開発(2)

高活性・高耐久性OER触媒メリライト: $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.67}\text{Ge}_{1.66}\text{O}_7$ の構造解析
【神奈川大, J-PARC, 東京大】



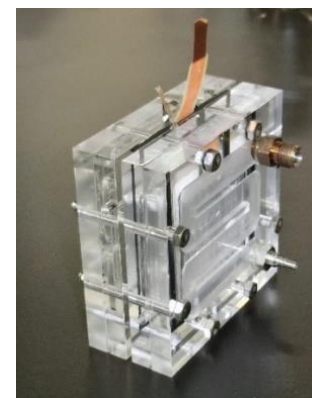
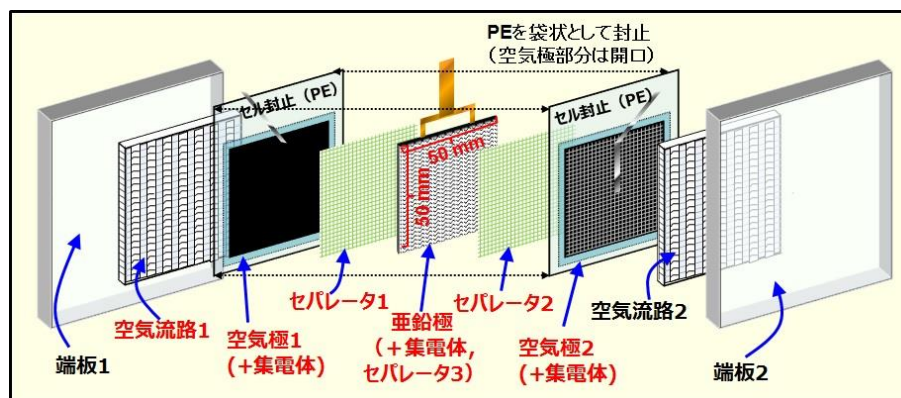
STEM 観察

亜鉛-空気電池の試作と性能評価

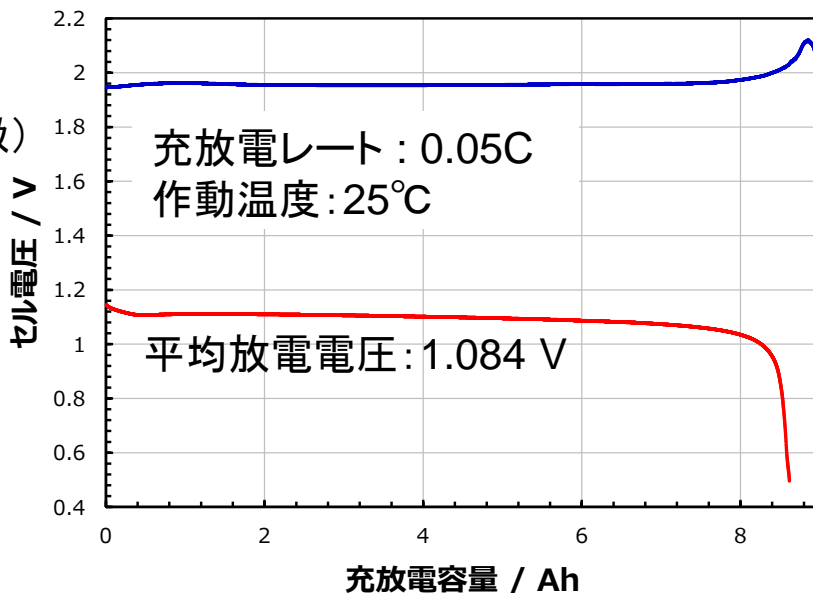
◆ 5 Ah級単セルとして、5 cm角セル(有効電極面積:25 cm²)の設計を行い、初期特性として 300 Wh/kg (中間目標値)以上のエネルギー密度を実証した。試作セルの特性は温度、利用率に大きく依存することを見いだした。

【京都大】

セル容量5~10 Ahを想定した
5 cm角セルの構造



試作セルの初期
充放電曲線
(5 cm角, 8 Ah級)



■ セル重量内訳

部材	質量/g	質量割合/%
亜鉛極	15.64	52.3
電解液(6.0 cm ³)	8.28	27.7
セパレータ	0.87	2.9
空気極(2枚)	4.26	14.3
空気流路(1枚)	0.83	2.8
合計	29.9	

■ エネルギー密度(質量当)

312.6 Wh/kg

10/12

成果の補足説明とまとめ

- 亜鉛極の充放電に伴う組成・形状の変化を追跡し、性能劣化のメカニズムに関する知見を得た。
- 高容量密度亜鉛極開発のための電極および電解液添加剤を調査し、その効果を検証した。
- OERおよびORRに高活性を示す新規触媒を開発し、空気極としての特性を把握した。
- 空気極のサイクル劣化におよぼす諸因子のうち、電解液組成がおよぼす影響を明らかにした。
- 5 Ah級の実セルを作製し、300 Wh/kgのエネルギー密度で充放電可能であることを実証した。ただし、サイクル性や温度特性には課題があり、改善策を要する。

本年(2019)年度の課題:最終年度に向けて

➤ 亜鉛極

- ✓ サイクル劣化機構の解明:解析手法の確立
- ✓ 高容量化技術およびサイクル特性改善方策の確立
- ✓ 亜鉛極の作動条件依存性の把握: SOC/DOD, 充放電レート, 温度特性

➤ 空気極

- ✓ OER/ORR反応機構の解明と高活性触媒の新規設計
- ✓ サイクル劣化機構の解明とその対策
- ✓ 空気極組成・構造の最適化: 反応過電圧の低減と高サイクル寿命

➤ 性能実証セル

- ✓ サイクル劣化におけるセル因子の把握
- ✓ 電極およびセル構造の最適化